

00684.003318



PATENT APPLICATION

2811
#8
5/1/02
mH

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
TAKAO TAKIGUCHI ET AL.) : Examiner: Not Yet Assigned
Application No.: 09/995,609) : Group Art Unit: 2811
Filed: November 29, 2001) :
For: METAL COORDINATION)
COMPOUND, LUMINESCENCE)
DEVICE AND DISPLAY)
APPARATUS : February 6, 2002

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are certified copies of the following foreign applications:

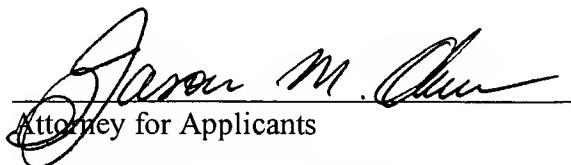
RECEIVED
FEB 11 2002
JC 2800 MAIL ROOM

2000-362151, filed November 29, 2000; and

2001-344549, filed November 9, 2001.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,



Attorney for Applicants
Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200

NY_MAIN 236516 v 1



TOKO
INTERNATIONAL PATENT OFFICE

PATENT ATTORNEY
Y. ENDO
(PHISICO-CHEMICAL)
PATENT ATTORNEY
R. YAMADA
(MECHANICAL)

HASEGAWA BLDG, 4F
7-7, TORANOMON 3-CHOME
MINATO-KU TOKYO
〒105-0001 JAPAN

TELEPHONE: (03) 3434-5857
FACSIMILE: (03) 3433-2978

VIA DHL

February 1, 2002

Messrs. Fitzpatrick, Cella, Harper & Scinto

30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
U.S.A.

Re: U.S. Ser. No. 09/995,609

Your Case(s):

Our Case(s): CFE3318US

RECEIVED
FEB 07 2002 A 11:00
FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO

Dear Sirs:

With reference to the above-identified Application,
we enclose herewith a Certified Copy of each of the following
Convention Priority Application(s).

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE	CERTIFICATE NO. (DATE)
01) Japan	362151/2000(Pat.)	29/NOV/2000	3110578/2001 (21/DEC/2001)
02) Japan	344549/2001(Pat.)	9/NOV/2001	3110684/2001 (21/DEC/2001)

Best Regards,

Yours faithfully,

TOKO
International Patent Office



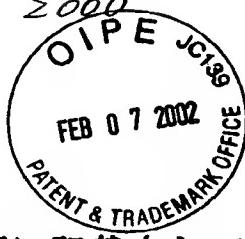
Yukio ENDO

YE/YT/kf
Encle(s).

RECEIVED
FEB 11 2002
TOKO
INTERNATIONAL PATENT OFFICE
1111 ROOM

CFE 3318 US (1/2)

362151 / 2000



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月29日

出願番号
Application Number:

特願2000-362151

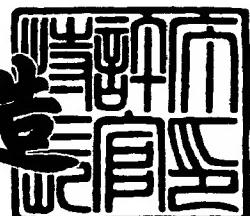
出願人
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110578

【書類名】 特許願
【整理番号】 4357016
【提出日】 平成12年11月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明の名称】 発光素子及び表示装置
【請求項の数】 4
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内
【氏名】 滝口 隆雄
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内
【氏名】 坪山 明
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内
【氏名】 岡田 伸二郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内
【氏名】 野口 幸治
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内
【氏名】 森山 孝志
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社

社内

【氏名】 鎌谷 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内

【氏名】 古郡 学

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703710

【ブルーフの要否】 要

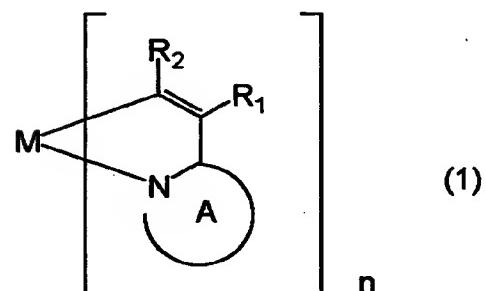
【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化1】



{式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。R₁, R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。環AはMに結合した窒素原子を有する環状基であり、置換基〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕を有していてもよい。}

【請求項2】 前記一般式(1)において、環Aが、置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子で

あることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項4】 請求項1乃至3の何れかに記載の発光素子を表示素子として備えたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物を用いた発光素子に関するものであり、さらに詳しくは、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光材料として用いる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機EL素子は、高速応答性や高効率の発光素子として、応用研究が精力的に行われている。その基本的な構成を図1(a)・(b)に示した〔例えばMacromol. Symp. 125, 1~48(1997)参照〕。

【0003】

図1に示したように、一般に有機EL素子は透明基板15上に透明電極14と金属電極11の間に複数層の有機膜層から構成される。

【0004】

図1(a)では、有機層が発光層12とホール輸送層13からなる。透明電極14としては、仕事関数が大きなITOなどが用いられ、透明電極14からホール輸送層13への良好なホール注入特性を持たせている。金属電極11としては、アルミニウム、マグネシウムあるいはそれらを用いた合金などの仕事関数の小さな金属材料を用い有機層への良好な電子注入性を持たせる。これら電極には、50~200nmの膜厚が用いられる。

【0005】

発光層12には、電子輸送性と発光特性を有するアルミキノリノール錯体など(代表例は、化2に示すAlq3)が用いられる。また、ホール輸送層13には、例えばトリフェニルジアミン誘導体(代表例は、化2に示す α -NPD)など電子供与性を有する材料が用いられる。

【0006】

以上の構成した素子は整流性を示し、金属電極11を陰極に透明電極14を陽極になるように電界を印加すると、金属電極11から電子が発光層12に注入され、透明電極15からはホールが注入される。

【0007】

注入されたホールと電子は発光層12内で再結合により励起子が生じ発光する。この時ホール輸送層13は電子のブロッキング層の役割を果たし、発光層12／ホール輸送層13界面の再結合効率が上がり、発光効率が上がる。

【0008】

さらに、図1(b)では、図1(a)の金属電極11と発光層12の間に、電子輸送層16が設けられている。発光と電子・ホール輸送を分離して、より効果的なキャリアブロッキング構成にすることで、効率的な発光を行うことができる。電子輸送層16としては、例えば、オキサジアゾール誘導体などを用いることができる。

【0009】

これまで、一般に有機EL素子に用いられている発光は、発光中心の分子の一重項励起子から基底状態になるときの蛍光が取り出されている。一方、一重項励起子を経由した蛍光発光を利用するだけでなく、三重項励起子を経由したりん光発光を利用する素子の検討がなされている。発表されている代表的な文献は、文献1: Improved energy transfer in electrophosphorescent device (D. F. O'Brienら、Applied Physics Letters Vol 74, No 3 p 422 (1999))、文献2: Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (M. A. Baldoら、Applied Physics Letters Vol 75, No 1 p 4 (1999))である。

【0010】

これらの文献では、図1(c)に示す有機層が4層構成が主に用いられている

。それは、陽極側からホール輸送層13、発光層12、励起子拡散防止層17、電子輸送層16からなる。用いられている材料は、化2に示すキャリア輸送材料とりん光発光性材料である。各材料の略称は以下の通りである。

A1q3：アルミーキノリノール錯体

α -NPD: N4, N4'-Di-naphthalen-1-yl-N4, N4'-diphenyl-biphenyl-4, 4'-diamine

CBP: 4, 4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl

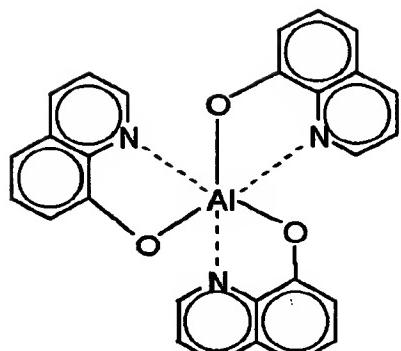
BCP: 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline

PtOEP: 白金-オクタエチルポルフィリン錯体

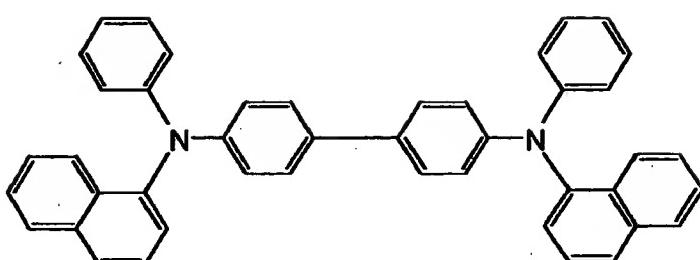
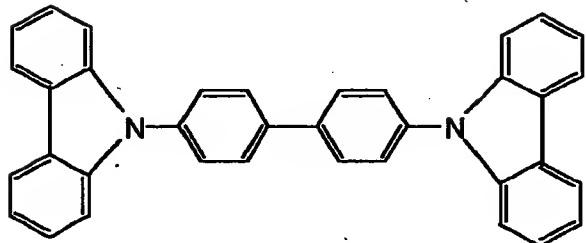
Ir(ppy)₃: イリジウム-フェニルピリミジン錯体

【0011】

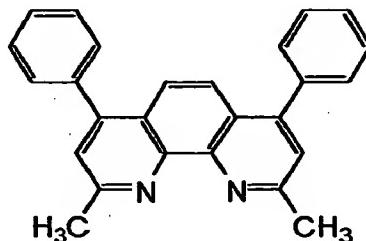
【化2】



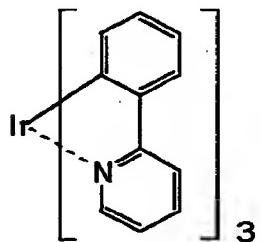
Alq3

 α -NPD

CBP



BCP

Ir(ppy)₃

【0012】

文献1、2とも高効率が得られたのは、ホール輸送層13に α -NPD、電子輸送層16にAlq3、励起子拡散防止層17にBCP、発光層12にCBPをホスト材料として、6%程度の濃度で、りん光発光性材料であるPtOEPまたはIr(ppy)₃を混入して構成したものである。

【0013】

りん光性発光材料が特に注目されている理由は、原理的に高発光効率が期待で

きるからである。その理由は、キャリア再結合により生成される励起子は1重項励起子と3重項励起子からなり、その確率は1:3である。これまでの有機EL素子は、1重項励起子から基底状態に遷移する際の蛍光を発光として取り出していったが、原理的にその発光収率は生成された励起子数に対して、25%でありこれが原理的上限であった。しかし、3重項から発生する励起子からのりん光を用いれば、原理的に少なくとも3倍の収率が期待され、さらに、エネルギー的に高い1重項からの3重項への項間交差による転移を考え合わせれば、原理的には4倍の100%の発光収率が期待できる。

【0014】

他に、三重項からの発光を要した文献には、特開平11-329739号公報（有機EL素子及びその製造方法）、特開平11-256148号公報（発光材料およびこれを用いた有機EL素子）、特開平8-319482号公報（有機エレクトロルミネッセント素子）等がある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

上記、りん光発光を用いた有機EL素子では、特に通電状態の発光劣化が問題となる。りん光発光素子の発光劣化の原因は明らかではないが、一般に3重項寿命が1重項寿命より、3桁以上長いために、分子がエネルギーの高い状態に長く置かれるため、周辺物質との反応、励起多量体の形成、分子微細構造の変化、周辺物質の構造変化などが起こるのではないかと考えられている。

【0016】

いずれにしても、りん光発光素子は、高発光効率が期待されるが一方で通電劣化が問題となる。

【0017】

そこで、本発明は、高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子及び表示装置を提供することを目的とする。

【0018】

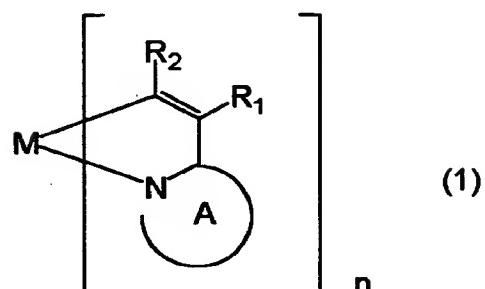
【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の発光素子は、下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含

む有機化合物層を有することを特徴とする。

【0019】

【化3】



(式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。R₁, R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。環AはMに結合した窒素原子を有する環状基であり、置換基〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられていてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。〕を有していてもよい。】

【0020】

本発明の発光素子は、前記一般式(1)において、環Aが、置換基を有してもよいピリジン、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、またはベンゾイミダゾールであることが好ましい。

【0021】

また、前記金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に狭持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0022】

更に、本発明の表示装置は、上記発光素子を表示素子として備えたことを特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】

発光層が、キャリア輸送性のホスト材料とりん光発光性のゲストからなる場合、3重項励起子からのりん光発光にいたる主な過程は、以下のいくつかの過程からなる。

1. 発光層内での電子・ホールの輸送
2. ホストの励起子生成
3. ホスト分子間の励起エネルギー伝達
4. ホストからゲストへの励起エネルギー移動
5. ゲストの三重項励起子生成
6. ゲストの三重項励起子→基底状態時のりん光発光

【0024】

それぞれの過程における所望のエネルギー移動や、発光はさまざまな失活過程と競争でおこる。

【0025】

EL素子の発光効率を高めるためには、発光中心材料そのものの発光量子収率が大きいことは言うまでもない。しかしながら、ホスト-ホスト間、あるいはホスト-ゲスト間のエネルギー移動が如何に効率的にできるかも大きな問題となる。また、通電による発光劣化は今のところ原因は明らかではないが、少なくとも発光中心材料そのもの、または、その周辺分子による発光材料の環境変化に関連したものと想定される。

【0026】

そこで本発明者らは種々の検討を行い、前記一般式(1)で示される金属配位化合物を発光中心材料に用いた有機エレクトロルミネッセント素子が高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さいことを見出した。

【0027】

前記一般式(1)で示される金属配位化合物のうち、環Aが、置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、イソキノリン、イミダゾール、ピラゾール、ベンゾチアゾール、またはベンゾオキサゾールである場合が好ましく、置換基を有していてもよいピリジン、キノリン、イソキノリンである場合がより好ましい。

【0028】

本発明に用いた金属配位化合物は、りん光性発光をするものであり、最低励起状態が、3重項状態のMLCT* (Metal-to-Ligand charge transfer) 励起状態か $\pi-\pi^*$ 励起状態であると考えられる。これらの状態から基底状態に遷移するときにりん光発光が生じる。

【0029】

本発明の発光材料のりん光収率は、0.15から0.9と高い値が得られ、りん光寿命は1~40μsecと短寿命であった。りん光寿命が短いことは、EL素子にしたときに高発光効率化の条件となる。すなわち、りん光寿命が長いと、発光待ち状態の3重項励起状態の分子が多くなり、特に高電流密度時に発光効率が低下すると言う問題があった。本発明の材料は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつEL素子の発光材料に適した材料である。また、前記一般式(1)で示される金属配位化合物の置換ビニレン基と環Aの組み合わせにより発光波長を短波長から長波長まで広い範囲で調節することができる。以上のような観点からも、本発明の金属配位化合物はEL素子の発光材料として適している。

【0030】

また、りん光発光材料の場合、発光特性が、その分子環境に強く依存する。蛍光発光素子の場合、発光材料の基本的性質はフォトルミネッセンスで検討されるが、りん光発光の場合は周囲にあるホスト分子の極性の強さ、温度、固体／液体に依存するので、フォトルミネッセンスの結果が、EL素子の発光特性を反映しない場合が多い。フォトルミネッセンスの結果から一部の特性を除いてEL特性を見積ることは一般にできない。

【0031】

さらに、以下の実施例に示すように、通電耐久試験において、本発明の化合物

は、安定性においても優れた性能を有することが明らかとなった。本発明の特徴である置換ビニレン基が導入されたことによる分子間相互作用により、ホスト材料などとの分子間相互作用を制御することができ、熱失活の原因となる励起会合体形成の抑制が可能になったと考えられ、消光過程が減少したりすることにより素子特性が向上したものと考えている。

【0032】

本発明の発光素子は、図1に示す様に、金属配位化合物を含む有機化合物層が、対向する2つの電極に挟持され、該電極間に電圧を印加することにより発光する電界発光素子であることが好ましい。

【0033】

本発明で示した高効率な発光素子は、省エネルギー・高輝度が必要な製品に応用が可能である。応用例としては表示装置・照明装置やプリンターの光源、液晶表示装置のバックライトなどが考えられる。表示装置としては、省エネルギー・高視認性・軽量なフラットパネルディスプレイが可能となる。また、プリンターの光源としては、現在広く用いられているレーザービームプリンタのレーザー光源部を、本発明の発光素子に置き換えることができる。独立にアドレスできる素子をアレイ上に配置し、感光ドラムに所望の露光を行うことで、画像形成する。本発明の素子を用いることで、装置体積を大幅に減少することができる。照明装置やバックライトに関しては、本発明による省エネルギー効果が期待できる。

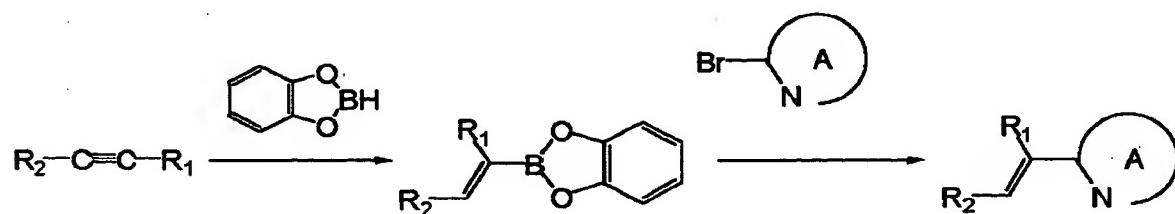
【0034】

本発明で用いられる前記一般式(1)で示される金属配位化合物の合成経路のをイリジウム配位化合物を例として示す。

配位子Lの合成

【0035】

【化4】



イリジウム配位化合物の合成

【0036】

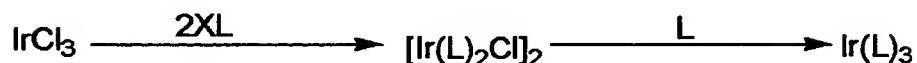
【化5】



または

【0037】

【化6】

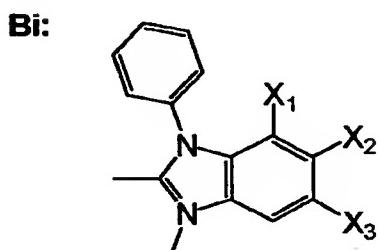
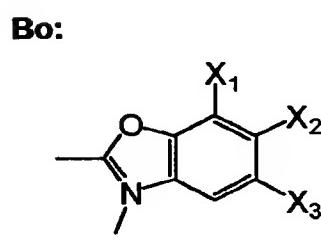
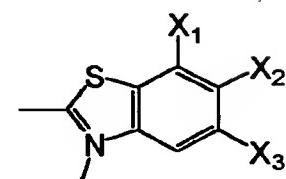
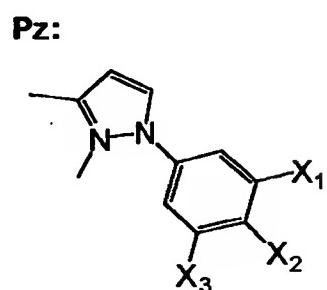
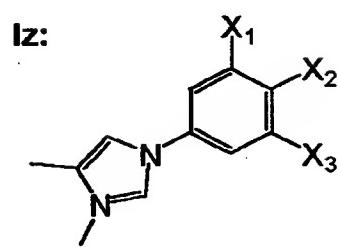
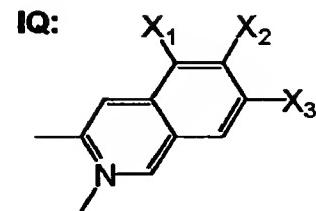
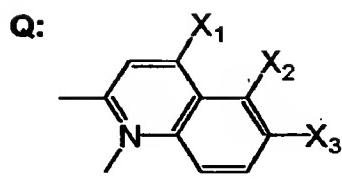
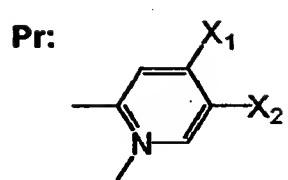


【0038】

以下本発明に用いられる金属配位化合物の具体的な構造式を表1から表7に示す。但し、これらは、代表例を例示しただけで、本発明は、これに限定されるものではない。表1～表7に使用しているPr～Biは化7に示した構造を表している。

【0039】

【化7】



【0040】

【表1】

No.	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂
(1)	Ir	3	H	H	Pr	H	H
(2)	Ir	3	H	CH ₃	Pr	H	H
(3)	Ir	3	H	CH ₃	Pr	OCH ₃	H
(4)	Ir	3	H	CH ₃	Pr	H	CF ₃
(5)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Pr	H	H
(6)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Pr	H	OCH ₂ C≡CCH ₃
(7)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Pr	C ₅ F ₇	H
(8)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	H	H
(9)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	H	CF ₃
(10)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	H	Cl
(11)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	CF ₃	H
(12)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Pr	CF ₃	CF ₃
(13)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H
(14)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OCH ₃	H
(15)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	CF ₃
(16)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OC ₄ H ₉	H
(17)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	NO ₂	H
(18)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	CF ₃	H
(19)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	CF ₃	CF ₃
(20)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	OCH(CH ₃) ₂
(21)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	C ₅ F ₁₁
(22)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	Si(CH ₃) ₂ C ₄ H ₉
(23)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	H
(24)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	OCH ₃	H
(25)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	Si(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₃	H
(26)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	Br
(27)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	COCH ₃
(28)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	CF ₃
(29)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	NO ₂
(30)	Ir	3	H	C ₇ H ₁₅	Pr	H	H

【0041】

【表2】

No.	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂	X ₃
(31)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	-
(32)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	Cl	-
(33)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	OC ₈ H ₁₇	H	-
(34)	Ir	3	H	C ₁₅ H ₂₁	Pr	H	H	-
(35)	Ir	3	H	C ₂₀ H ₄₁	Pr	H	H	-
(36)	Ir	3	H	CH ₃ O(CH ₂) ₆	Pr	H	H	-
(37)	Ir	3	H	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH(CH ₂) ₄	Pr	H	H	-
(38)	Ir	3	H	C ₂ H ₅ C≡O(CH ₂) ₃	Pr	H	H	-
(39)	Ir	3	H	CH ₃ CH=CH(CH ₂) ₇	Pr	H	H	-
(40)	Ir	3	H	(CH ₃) ₂ CHCH ₂) ₃	Pr	H	H	-
(41)	Ir	3	H	C ₃ H ₇ O(CH ₂)CHCH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	H	-
(42)	Ir	3	H	CH ₃ S(CH ₂) ₆	Pr	H	H	-
(43)	Ir	3	H	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	Pr	H	CF ₃	-
(44)	Ir	3	H	C ₃ F ₇ CH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	H	-
(45)	Ir	3	H	CH ₃ COO(CH ₂) ₄	Pr	H	H	-
(46)	Ir	3	CH ₃	H	Pr	H	H	-
(47)	Ir	3	CH ₃	C ₃ H ₇	Pr	H	H	-
(48)	Ir	3	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Pr	H	H	-
(49)	Ir	3	C ₅ H ₁₁ O(CH ₂) ₃	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	-
(50)	Ir	3	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	H	Pr	H	H	-
(51)	Ir	3	H	H	Q	H	H	H
(52)	Ir	3	H	CH ₃	Q	H	H	H
(53)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	H
(54)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	OCH ₃
(55)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Q	H	H	Cl
(56)	Ir	3	C ₅ H ₁₁	C ₁₂ H ₂₅	Q	H	H	H
(57)	Ir	3	H	H	IQ	H	H	H
(58)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	IQ	H	H	H
(59)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	IQ	H	H	CF ₃
(60)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	IQ	H	H	H

【0042】

【表3】

No.	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂	X ₃
(61)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	IQ	H	CF ₃	H
(62)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	IQ	H	H	CF ₃
(63)	Ir	3	H	C ₅ H ₁₁	IQ	H	H	H
(64)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	IQ	H	H	H
(65)	Ir	3	H	C ₇ H ₁₅	IQ	H	Cl	H
(66)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	IQ	H	H	H
(67)	Ir	3	H	C ₁₀ H ₂₁	IQ	H	H	H
(68)	Ir	3	H	C ₁₀ H ₂₁	IQ	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(69)	Ir	3	H	C ₁₄ H ₂₉	IQ	H	H	H
(70)	Ir	3	H	C ₂₀ H ₄₁	IQ	H	H	H
(71)	Ir	3	H	C ₃ F ₇ CH ₂ O(CH ₂) ₂	IQ	H	H	H
(72)	Ir	3	H	C ₂ H ₅ C≡C(CH ₂) ₃	IQ	H	H	H
(73)	Ir	3	H	CH ₂ OH=CH(CH ₂) ₇	IQ	H	H	H
(74)	Ir	3	H	C ₃ H ₇ O(CH ₂)CHCH ₂ O(CH ₂) ₂	IQ	H	H	H
(75)	Ir	3	CH ₃	CH ₃ S(CH ₂) ₆	IQ	H	OCH ₃	H
(76)	Ir	3	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	H	IQ	H	H	H
(77)	Ir	3	H	H	Iz	H	H	OCH ₂ H ₇
(78)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Iz	H	H	H
(79)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Pz	H	SC ₂ H ₅	H
(80)	Ir	3	H	C ₉ H ₁₉	Pz	H	H	H
(81)	Ir	3	H	H	Bz	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(82)	Ir	3	H	CH ₃	Bz	H	H	H
(83)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Bz	H	H	H
(84)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bz	H	H	H
(85)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bz	Cl	H	H
(86)	Ir	3	H	C ₁₀ H ₂₁	Bz	H	OC≡CC ₄ H ₉	H
(87)	Ir	3	CH ₃	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	Bz	H	H	H
(88)	Ir	3	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	H	Bz	H	H	H
(89)	Ir	3	H	C ₃ H ₇	Bo	H	H	COCH ₃
(90)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bo	H	H	H

【0043】

【表4】

No.	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂	X ₃
(91)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Bo	H	H	H
(92)	Ir	3	H	C ₇ H ₁₅	Bo	H	H	H
(93)	Ir	3	H	C ₈ H ₁₇	Bo	H	H	C ₁₂ H ₂₅
(94)	Ir	3	H	C ₁₃ H ₂₇	Bo	H	Si(CH ₃) ₃	H
(95)	Ir	3	H	C ₅ H ₉ O(CH ₂)CHCHO(CH ₂) ₂	Bo	H	H	OCH ₂ C ₄ F ₉
(96)	Ir	3	C ₃ H ₁₁	H	Bo	H	H	H
(97)	Ir	3	H	C ₂ H ₅	Bi	H	H	H
(98)	Ir	3	H	C ₄ H ₉	Bi	H	H	OCH ₃
(99)	Ir	3	H	C ₆ H ₁₃	Bi	H	H	Br
(100)	Ir	3	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	Bi	H	H	H
(101)	Pt	2	H	H	Pr	H	H	—
(102)	Pt	2	H	C ₂ H ₅	Pr	H	H	—
(103)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(104)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Pr	H	CF ₃	—
(105)	Pt	2	H	C ₅ H ₁₁	Pr	H	H	—
(106)	Pt	2	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	NO ₂	—
(107)	Pt	2	H	C ₇ H ₁₅	Pr	H	H	—
(108)	Pt	2	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	—
(109)	Pt	2	H	C ₁₀ H ₂₁	Pr	OCH ₃	H	—
(110)	Pt	2	H	C ₁₄ H ₂₉	Pr	H	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	—
(111)	Pt	2	H	C ₂₀ H ₄₁	Pr	H	H	—
(112)	Pt	2	H	C ₂ H ₅ (CH ₂)CH ₂ CH ₂ Cl	Pr	H	H	—
(113)	Pt	2	H	C ₂ H ₅ C≡C(CH ₂) ₃	Pr	H	H	—
(114)	Pt	2	CH ₃	H	Pr	CF ₃	H	—
(115)	Pt	2	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(116)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	H
(117)	Pt	2	H	CH ₃ S(CH ₂) ₆	Q	H	H	OCH ₃
(118)	Pt	2	H	C ₂ H ₅	IQ	H	H	H
(119)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	IQ	H	H	CF ₃
(120)	Pt	2	H	C ₆ H ₁₃	IQ	H	CF ₃	H

【0044】

【表5】

No.	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂	X ₃
(121)	Pt	2	H	C ₃ F ₇ CH ₂ O(CH ₂) ₂	IQ	H	H	H
(122)	Pt	2	C ₂ H ₅	H	IQ	H	H	H
(123)	Pt	2	C ₅ H ₁₁ O(CH ₂) ₃	C ₂ H ₅	IQ	H	H	H
(124)	Pt	2	C ₅ H ₁₁	H	Iz	H	H	H
(125)	Pt	2	H	C ₆ H ₁₃	Pz	H	H	H
(126)	Pt	2	H	C ₆ H ₁₇	Bz	H	H	H
(127)	Pt	2	H	C ₁₂ H ₂₅	Bz	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(128)	Pt	2	H	C ₄ H ₉	Bo	H	H	H
(129)	Pt	2	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	Bo	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(130)	Pt	2	H	C ₉ H ₁₉	Bi	H	H	H
(131)	Rh	3	H	H	Pr	H	H	—
(132)	Rh	3	H	CH ₃	Pr	H	CF ₃	—
(133)	Rh	3	H	C ₂ H ₅	Pr	H	H	—
(134)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(135)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OCH ₃	H	—
(136)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	CF ₃	—
(137)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	OC ₄ H ₉	H	—
(138)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	Cl	—
(139)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	CF ₃	CF ₃	—
(140)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pr	H	NO ₂	—
(141)	Rh	3	H	C ₅ H ₁₁	Pr	CF ₃	CF ₃	—
(142)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	H	H	—
(143)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₃	Pr	CF ₃	H	—
(144)	Rh	3	H	C ₇ H ₁₅	Pr	H	OCH(CH ₃) ₂	—
(145)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Pr	H	H	—
(146)	Rh	3	H	C ₁₀ H ₂₁	Pr	H	C ₅ F ₁₁	—
(147)	Rh	3	H	C ₁₄ H ₂₉	Pr	Si(CH ₃) ₂ C ₈ H ₁₇	H	—
(148)	Rh	3	H	C ₂₀ H ₄₁	Pr	H	H	—
(149)	Rh	3	H	CH ₃ O(CH ₂) ₆	Pr	H	H	—
(150)	Rh	3	H	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH(CH ₂) ₄	Pr	H	H	—

【0045】

【表6】

No.	M	n	R ₁	R ₂	A	X ₁	X ₂	X ₃
(151)	Rh	3	H	C ₂ H ₅ C≡C(CH ₂) ₃	Pr	H	H	-
(152)	Rh	3	H	CH ₃ CH=CH(CH ₂) ₇	Pr	H	H	-
(153)	Rh	3	H	C ₃ H ₇ O(CH ₃)CHCH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	Cl	-
(154)	Rh	3	H	CH ₃ S(CH ₂) ₆	Pr	H	H	-
(155)	Rh	3	H	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	Pr	H	H	-
(156)	Rh	3	H	C ₃ F ₇ CH ₂ O(CH ₂) ₂	Pr	H	H	-
(157)	Rh	3	H	CH ₃ COOC(CH ₂) ₄	Pr	H	H	-
(158)	Rh	3	CH ₃	C ₃ H ₇	Pr	H	H	-
(159)	Rh	3	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Pr	H	H	-
(160)	Rh	3	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	H	Pr	H	H	-
(161)	Rh	3	H	CH ₃	Q	H	H	H
(162)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Q	H	H	OCH ₃
(163)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Q	H	H	H
(164)	Rh	3	C ₅ H ₁₁	C ₁₂ H ₂₅	Q	H	H	Cl
(165)	Rh	3	H	H	IQ	H	H	H
(166)	Rh	3	H	C ₂ H ₅	IQ	H	H	H
(167)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	IQ	H	H	H
(168)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	IQ	H	Cl	H
(169)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₃	IQ	H	H	H
(170)	Rh	3	H	C ₇ H ₁₅	IQ	H	OCH ₂ CH=CH ₂	H
(171)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	IQ	H	H	H
(172)	Rh	3	H	C ₁₀ H ₂₁	IQ	H	H	H
(173)	Rh	3	H	C ₁₄ H ₂₉	IQ	H	H	H
(174)	Rh	3	H	C ₁₆ H ₃₃	IQ	H	H	H
(175)	Rh	3	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	CH ₃	IQ	H	H	H
(176)	Rh	3	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	H	IQ	H	H	H
(177)	Rh	3	H	C ₈ H ₁₇	Iz	H	H	H
(178)	Rh	3	H	C ₁₀ H ₂₁	Iz	H	H	OC ₆ H ₁₃
(179)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₃	Pz	H	H	H
(180)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Pz	H	SC ₂ H ₅	H

【0046】

【表7】

No	M	n	R ₁	R ₂		X ₁	X ₂	X ₃
(181)	Rh	3	H	H	Bz	H	H	H
(182)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Bz	H	H	OCH(CH ₃) ₂
(183)	Rh	3	H	C ₇ H ₁₅	Bz	H	O(CH ₂) ₆ C ₂ F ₅	H
(184)	Rh	3	C ₅ H ₁₁ O(CH ₂) ₃	H	Bz	H	H	H
(185)	Rh	3	C ₂ F ₅ (CH ₂) ₆	C ₁₂ H ₂₅	Bz	H	H	H
(186)	Rh	3	H	C ₃ H ₇	Bo	H	H	COCH ₃
(187)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Bo	H	H	C ₁₂ H ₂₅
(188)	Rh	3	H	C ₆ H ₁₇	Bo	H	Si(CH ₃) ₃	H
(189)	Rh	3	CH ₃	C ₁₃ H ₂₇	Bo	H	H	H
(190)	Rh	3	H	C ₄ H ₉	Bi	H	OCH ₃	H
(191)	Pd	2	H	C ₃ H ₇	Pr	H	H	—
(192)	Pd	2	H	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(193)	Pd	2	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	Pr	H	H	—
(194)	Pd	2	C ₃ H ₇ O(CH ₂) ₅	C ₂ H ₅	Pr	H	CF ₃	—
(195)	Pd	2	H	C ₆ H ₁₃	Q	H	H	H
(196)	Pd	2	H	C ₇ H ₁₅	IQ	H	H	H
(197)	Pd	2	C ₃ F ₇ (CH ₂) ₄	CH ₃	Pz	CH ₃	H	H
(198)	Pd	2	H	C ₈ H ₁₇	Bz	H	H	OCH ₂ C≡CCH ₃
(199)	Pd	2	H	C ₂₀ H ₄₁	Bo	H	H	H
(200)	Pd	2	CH ₃	H	Bi	H	H	H

【0047】

【実施例】

(実施例1～15、比較例1)

本発明に用いた素子作成工程の共通部分を説明する。

【0048】

素子構成として、図1(b)に示す有機層が3層の素子を使用した。ガラス基板(透明基板15)上に100nmのITO(透明電極14)をパターニングして、対向する電極面積が3mm²になるようにした。そのITO基板上に、以下の有機層と電極層を10⁻⁴Paの真空チャンバー内で抵抗加熱による真空蒸着し、連続製膜した。

有機層1(ホール輸送層13)(40nm):α-NPD

有機層2(発光層12)(30nm):CBP:金属配位化合物(金属配位化合物重量比5重量%)

有機層3(電子輸送層16)(30nm):Alq3

金属電極層1(15nm):AlLi合金(Li含有量1.8重量%)

金属電極層2(100nm) : A1

【0049】

ITO側を陽極にA1側を陰極にして電界を印加し、電流値をそれぞれの素子で同じになるように電圧を印加して、輝度の時間変化を測定した。一定の電流量は $70\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。その時に得られたそれぞれの素子の輝度の範囲は $80\sim210\text{cd}/\text{m}^2$ であった。

【0050】

素子劣化の原因として酸素や水が問題なので、その要因を除くため真空チャンバーから取り出し後、乾燥窒素フロー中で上記測定を行った。

【0051】

比較例1では従来の発光材料として上記文献2に記載されているIr(ppy)₃を用いた。

【0052】

各化合物を用いた素子の通電耐久テストの結果を表8に示す。従来の発光材料を用いた素子より明らかに輝度半減時間が大きくなり、本発明の材料の安定性に由來した耐久性の高い素子が可能になる。

【0053】

【表8】

実施例No.	発光材料 No.	輝度半減時間(時間)
1	(5)	650
2	(13)	950
3	(15)	750
4	(55)	800
5	(67)	850
6	(77)	700
7	(86)	700
8	(93)	600
9	(98)	750
10	(109)	550
11	(136)	800
12	(156)	550
13	(172)	850
14	(183)	500
15	(196)	450
比較例 1	Ir(ppy)3	350

【0054】

(実施例16)

次の手順で図2に示す単純マトリクス型有機EL素子を作成した。

【0055】

縦75mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板21上に透明電極22(陽極側)として約100nm厚のITO膜をスパッタ法にて形成後、単純マトリクス電極としてLINE/SPACE=100μm/40μmの間隔で100ラインをパターニングした。次に実施例2と同じ有機材料を用いて、同様の条件で3層からなる有機化合物層23を作成した。

【0056】

続いて、マスク蒸着にて、LINE/SPACE=100μm/40μmで100ラインの金属電極をITO電極22に直交するように真空度 2.7×10^{-3} Pa (2×10^{-5} Torr) の条件下で真空蒸着法にて成膜した。金属電極(陰極24)はAl-Li合金(Li: 1.3wt%)を膜厚10nm、つづいてA

1-Li層上にAlを150nmで形成した。

【0057】

この100×100の単純マトリクス型有機EL素子を窒素雰囲気で満たしたグローブボックス中にて図3のような10Vの走査信号、±3Vの情報信号によって、7Vから13Vの間で、単純マトリクス駆動をおこなった。フレーム周波数30Hzでインターレス駆動したところ、滑らかな動画像が確認できた。

【0058】

【発明の効果】

以上説明のように、本発明で用いる金属配位化合物は、高りん光発光収率を有し、短りん光寿命をもつと共に、置換ビニレン基と環Aの組み合わせにより発光波長を調節することができ、EL素子の発光材料として適している。

【0059】

その結果、該金属配位化合物を含む有機化合物層を有する本発明の発光素子は、高効率発光のみならず、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい、優れた素子である。また、本発明の発光素子は表示素子としても優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の発光素子の一例を示す図である。

【図2】

実施例16の単純マトリクス型有機EL素子を示す図である。

【図3】

実施例16の駆動信号を示す図である。

【符号の説明】

1 1 金属電極

1 2 発光層

1 3 ホール輸送層

1 4 透明電極

1 5 透明基板

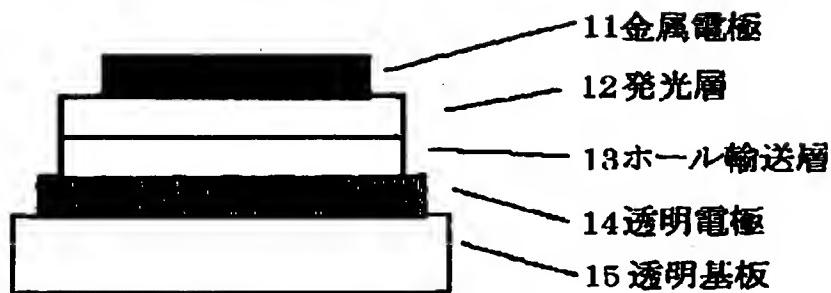
1 6 電子輸送層

- 1 7 励起子拡散防止層
- 2 1 ガラス基板
- 2 2 I T O 電極（透明電極）
- 2 3 有機化合物層
- 2 4 陰極

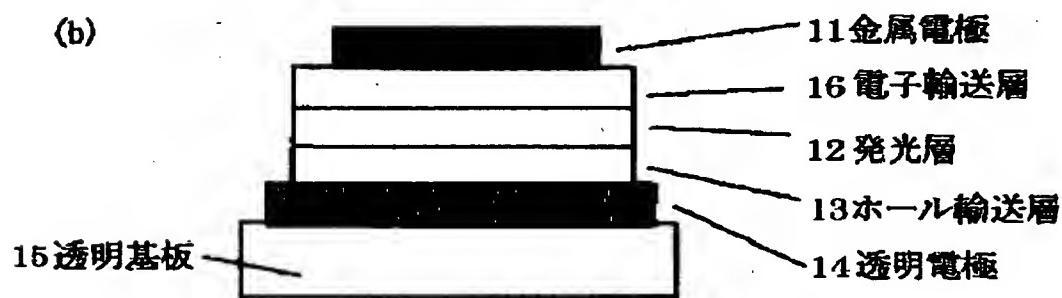
【書類名】 図面

【図1】

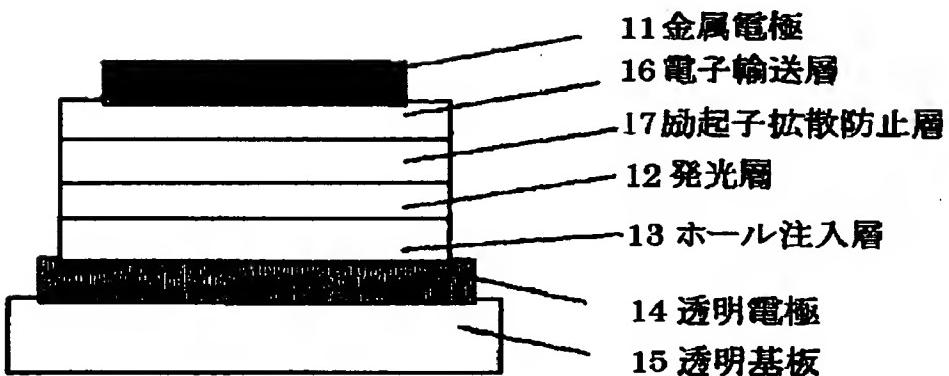
(a)



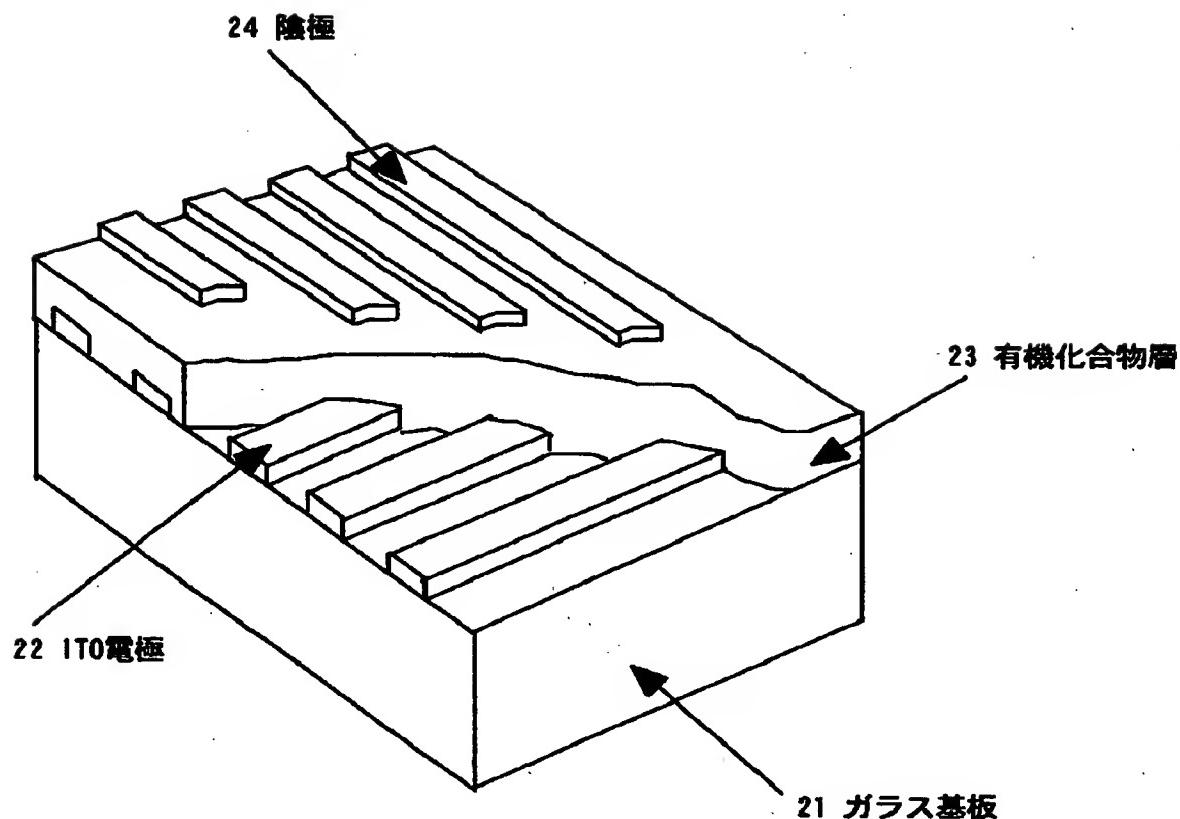
(b)



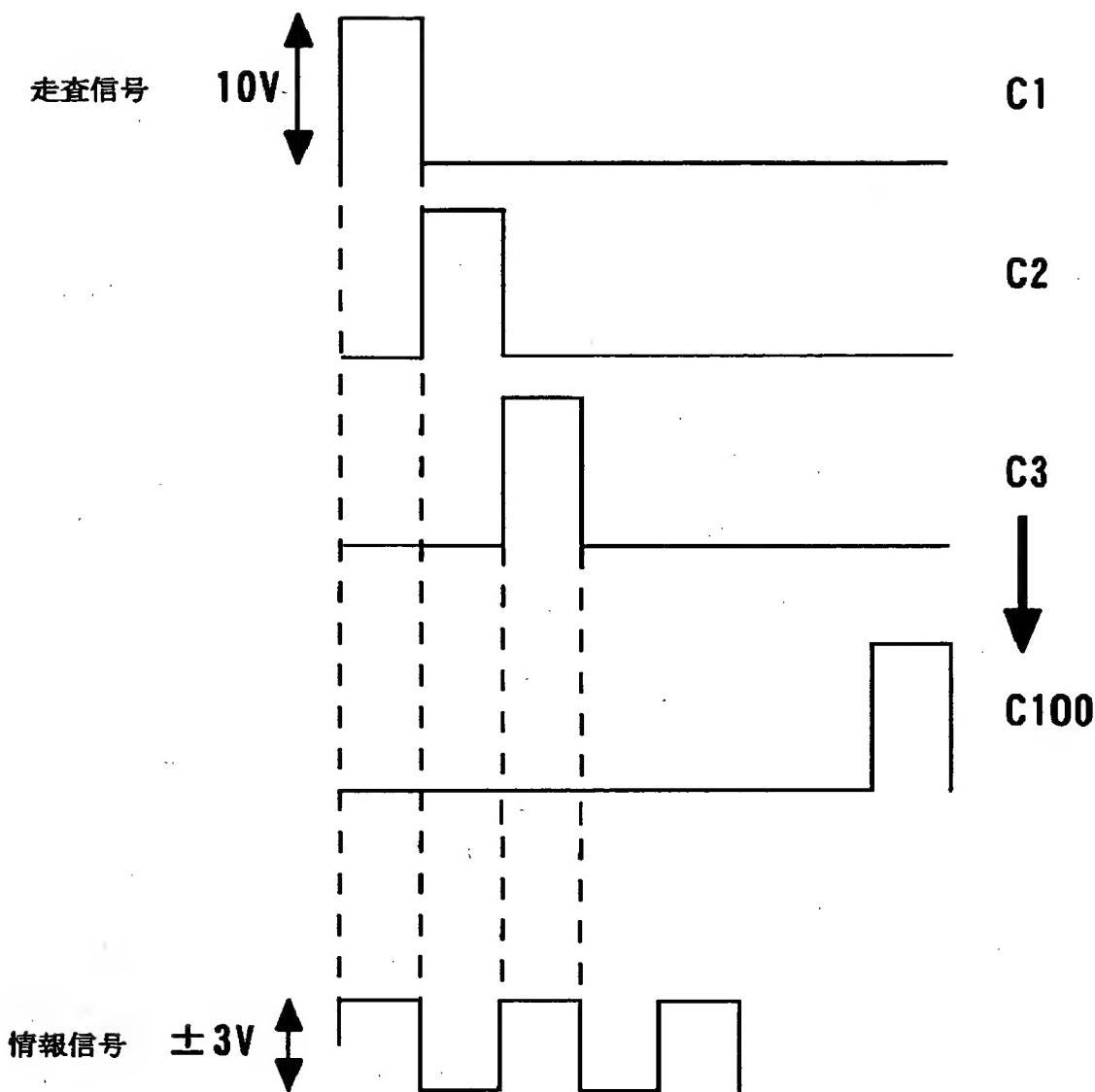
(c)



【図2】



【図3】



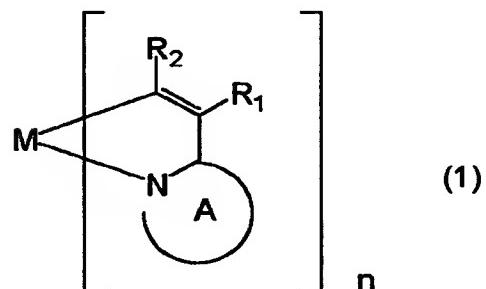
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率発光で、長い期間高輝度を保ち、通電劣化が小さい発光素子を提供する。

【解決手段】 下記一般式（1）で示される金属配位化合物を含む有機化合物層を有することを特徴とする発光素子。

【化1】



{式中MはIr, Pt, RhまたはPdであり、nは2または3である。R₁, R₂はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。環AはMに結合した窒素原子を有する環状基であり、置換基〔該置換基はハロゲン原子、ニトロ基、フェニル基、炭素原子数1から8のトリアルキルシリル基、炭素原子数1から20の直鎖状または分岐状のアルキル基（該アルキル基中の1つもしくは隣接しない2つ以上のメチレン基は-O-、-S-、-CO-、-CO-O-、-O-CO-、-CH=CH-、-C≡C-で置き換えられてもよく、該アルキル基中の水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。）を示す。〕を有してもよい。}

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社